

# 水中PFAS分析の迅速前処理用固相抽出カラムの開発と分析評価

## Development and analytical evaluation of solid phase extraction columns for rapid pretreatment of PFAS analysis in water

○坂井拓斗<sup>1</sup>、高原玲華<sup>1</sup>、石井一行<sup>1</sup>、高柳学<sup>1</sup>、太田茂徳<sup>1</sup>  
 ( <sup>1</sup>ジーエルサイエンス株式会社)



### はじめに

有機フッ素化合物であるPFAS (Per- and PolyFluoroAlkyl Substances)は、環境汚染物質として注目されている。日本では水道水においてペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の目標値を50 ng/L (PFOS及びPFOAの合算値) と設定しており、非常に低い濃度域での定性、定量を達成する必要がある。このため大容量の試料水を固相抽出法によって濃縮する手法が一般的に用いられているが、PFASの前処理は煩雑であり、処理に多くの時間を要することが課題となっている。一方で、近年LC-MS/MSの感度向上は、試料の濃縮が不要なレベルにまで達しており、直接注入法を用いる測定法も多く見られる。しかし、直接注入法は、夾雑成分の影響による分析影響を受けやすく、安定して分析を行うには最低限の前処理を行った方が無難である。このような背景から、濃縮倍率を抑えた迅速前処理用の固相抽出カラムの検討を行った。操作性の向上を主目的とするため、12 mLサイズリザーバーにポリマー系の弱陰イオン交換固相抽出カラムを用いて、PFOS、PFOAを含む10成分のPFASについて、水道水への添加回収試験を行い、良好な結果が得られたので報告する。

### 方法

測定対象としたPFAS成分は、PFBS、PFHxS、PFOS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、およびHFPO-DA(Gen-X)の10成分で、Wellington Laboratories社製の標準試薬を使用した。

LC-MS/MSの分析条件はTable 1に、対象成分およびMRMトランジションはTable 2に示した。

今回検討した固相抽出用充填剤は、スチレンジビニルベンゼンに弱陰イオン交換を修飾したミックスモードのInertSep WAX FFを用いた。固相量は150 mgとし、12 mL容量のリザーバーに充填したものを使用した。これは、固相カートリッジの接液面積を広げることで通液の迅速性を確保する目的で設計したものである。前処理機材には、PFAS用固相抽出自然落下ラック (GL Sciences Inc.) を用い、コンディショニングから濃縮までの操作を自然落下処理にて実施した。PFAS用自然落下ラック及びInertSep WAX FF(150 mg/12 mL)の画像についてFig.1に示した。

Table 1 LC-MS/MS Conditions

<b>HPLC System</b>	ExionLC (SCIEX)	<b>MS/MS System</b>	QTRAP 5500+ (SCIEX)
<b>Column</b>	InertSustain AQ-C18 (GL Sciences Inc.) 3 μm, 2.1 mm I.D. × 150 mm	<b>Ion Source</b>	ESI
<b>Delay Column</b>	Delay Column for PFAS 3.0 × 30 mm (GL Sciences Inc.)	<b>Mode</b>	SMRM
<b>Mobile Phase (A)</b>	10 mmol/L ammonium acetate aqueous solution	<b>Polarity</b>	Negative
<b>Mobile Phase (B)</b>	Acetonitrile	<b>Temp.</b>	400 °C
<b>Gradient</b>	Time (min) 0 2.0 15.0 17.0 17.1 23.0 A % 80 95 0 0 80 80 B % 20 20 100 100 20 20	<b>CUR</b>	35
<b>Flow Rate</b>	0.3 mL/min	<b>CAD</b>	12
<b>Injection Volume</b>	2 μL	<b>IS</b>	-4500
		<b>Ion Source gas1</b>	40
		<b>Ion Source gas2</b>	70
		<b>Column Temp.</b>	40°C
		<b>Sample Cooler</b>	10°C

Table 2 MRM Transition for 10 PFAS Compounds

No.	Compound	Transition 1			Transition 2			No.	Compound	Transition		
		Q1	Q3	CE	Q1	Q3	CE			Q1	Q3	CE
1	PFBA	213	169	-14				ES1	MPFBA	217	172	-14
2	PFPeA	263	219	-11				ES2	M5PFPeA	268	223	-12
3	PFBS	299	80	-59	299	99	-44	ES3	M3PFBS	302	80	-64
4	PFHxA	313	269	-15	313	119	-30	ES4	M5PFHxA	318	273	-14
5	HFPO-DA	329	169	-16	329	285	-8	ES5	M3HFPO-DA	287	185	-32
6	PFHpA	363	319	-14	363	169	-26	ES6	M4PFHpA	363	322	-14
7	PFHxS	399	80	-80	399	99	-80	ES7	M3PFHxS	402	80	-84
8	PFOA	413	369	-14	413	169	-26	ES8	M8PFOA	421	376	-14
9	PFNA	463	419	-16	463	219	-26	ES9	M9PFNA	472	427	-16
10	PFOS	499	80	-97	499	99	-77	ES10	M8PFOS	507	80	-86



Fig.1 Gravity-Flow Manifold for PFAS and InertSep WAX FF(150 mg/12 mL)

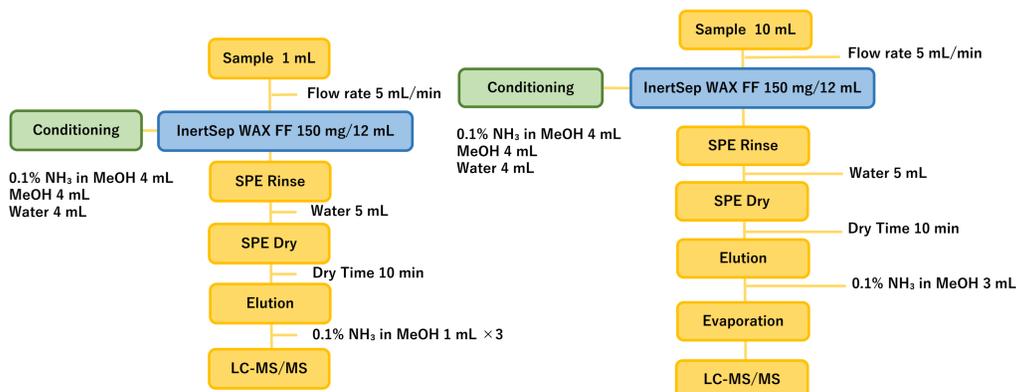


Fig.2 Solid Phase Extraction Procedure for Fractionated Elution Evaluation of PFAS



Fig.3 Solid Phase Extraction Procedure for PFAS Recovery Test in Tap Water

### 検討内容及び結果

本検討を進めるにあたり、以下の①、②の検討を実施した。

#### 検討①：保持・溶出挙動の確認 (溶出分画評価)

一連の手順をFig. 2に示した。まず、コンディショニング操作を行い、標準試料を添加した精製水 1 mLを固相抽出カラムに負荷し、10分間脱水した。その後、0.1%アンモニア含有メタノール3 mLを流し、溶出液を1 mLずつ試験管に分取し、得られた各分画を酢酸にて中和した後、LC-MS/MSで分析した。

InertSep WAX FFの溶出結果をFig.4へ示す。いずれの成分も問題なく固相抽出カラムに保持され、その後適切に溶出されたことが確認された。

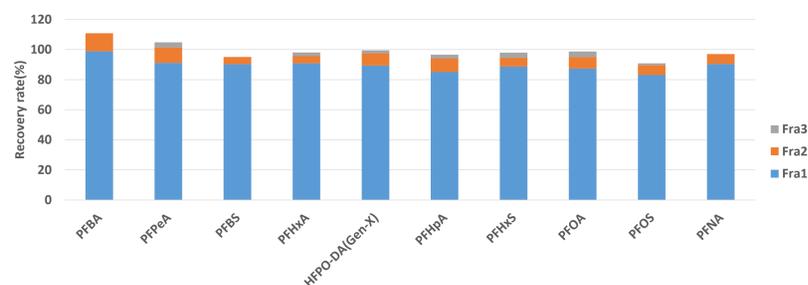


Fig.4 Solid Phase Extraction Fractionation Results

#### 検討②：迅速濃縮メソッドにおける水中PFASの回収検証 (添加回収試験)

一連の手順をFig.3へ示した。水道水10 mLを入れたPP製遠沈管を6本用意し、アスコルビン酸ナトリウムを加え攪拌し、脱塩素処理を行った。1本はブランク試料とし、メタノール100 μLおよび内部標準液 (各1 μg/L) 100 μLを添加した。残りの5本は添加回収試験用試料とし、PFAS標準液 (各1 μg/L) を100 μL、および内部標準液 (各1 μg/L) 100 μLを添加して作製した。

標準添加試料の測定結果からブランク試料の値を差し引き、内部標準により補正した回収率をTable 4に示す。PFAS 10成分において、InertSep WAX FFで77~89%の回収率が得られた。

Table 4 Recovery Rate and RSD of 10 PFAS Compounds InertSep WAX FF (n=5)

No	Compound	Recovery rate(%)	RSD(%)
1	PFBA	81.6	3.3
2	PFPeA	82.7	2.7
3	PFBS	88.9	2.8
4	PFHxA	77.1	3.4
5	HFPO-DA(GenX)	88.5	7.9
6	PFHpA	87.9	4.6
7	PFHxS	77.4	1.7
8	PFOA	88.9	3.2
9	PFNA	85.1	4.0
10	PFOS	87.3	2.1

### 結論

本検討では、12 mLサイズのリザーバーサイズを使用することで、少量の試料水に含まれるPFASを迅速に濃縮することが可能となった。

汎用の6 mLサイズやルアーデバイス型の固相抽出カラムと比較すると通液性が良好であり、コンディショニングから溶出までの全工程を自然落下により迅速かつ簡便に操作できた。これは、比較的感度の高いLC-MS/MSでPFASを測定する場合に適用する方法として有効であると考えられた。試料水の濃縮倍率を低くしたい場合、脱塩素処理を行うには、最適な手法である。

今回使用したメソッドでは、「別添4 水質管理目標設定項目に係る標準的な検査方法 目標31」の方法と比較して、試料量および溶出量の観点から、約1時間30分程の削減が可能であった。今後はさらに多くのPFASや環境試料に対して本メソッドが適用できるかについて検討を進める予定である。

### 参考文献

環境省「水質管理目標設定項目に係る標準的な検査方法」別表4「水質管理目標設定項目の検査方法、目標31、(2020)